

难溶铑物料高温高压快速溶解技术研究

赵家春, 董海刚, 范兴祥, 李博捷*, 刘 杨, 吴跃东, 吴晓峰, 童伟锋, 杨海琼
(昆明贵金属研究所, 贵研铂业股份有限公司 稀贵金属综合利用新技术国家重点实验室, 昆明 650106)

摘 要: 铑粉的溶解是铑精炼提纯中的重要环节。传统方法溶解周期长, 转化率低, 易引入污染, 使用高压釜在高温高压下溶解铑粉具有较强的应用前景。研究了液固比、盐酸浓度、温度等因素对铑粉浸出的影响。得到的最佳浸出工艺条件为: 液固比 10:1, 盐酸浓度 5 mol/L, 反应温度 200℃, 氧气分压 0.5 MPa, 氯酸钠氧化剂用量为铑粉量的 4 倍。在 400 r/min 搅拌转速下反应, 经 3 h 铑粉的一次浸出率达到 99%以上。

关键词: 冶金技术; 铑; 高温; 高压; 浸出

中图分类号: TF837 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-0676(2013)01-0042-04

Study on High Temperature and Pressure Fast Dissolution Technology of Insoluble Rhodium Materials

ZHAO Jiachun, DONG Haigang, FAN Xingxiang, LI Bojie*, LIU Yang,
WU Yuedong, WU Xiaofeng, TONG Weifeng, YANG Haiqiong

(Kunming Institute of Precious Metals, State Key Laboratory of Advanced Technologies for Comprehensive Utilization of Platinum Metals, Sino-Platinum Metals Co. Ltd., Kunming 650106, China)

Abstract: Dissolution of rhodium powders is a very important link in refining and purification of rhodium. The traditional methods have shortages of long dissolution period, low transformation efficiency and easy to introduce pollution, so the technology of fast dissolving rhodium powders in autoclave with high temperature and pressure has a good application prospect. Effects of factors, such as the liquid-solid ratio, HCl concentration, and reaction temperature, on the leaching rate of rhodium were studied, and the optimum process conditions are given as follows: liquid-solid ratio 10:1; HCl concentration 5 mol/L; reaction temperature 200℃; oxygen partial pressure 0.5 MPa; dosage of NaClO₃ oxidant weights 4 times of rhodium powder. With the stirring rate of 400 r/min, more than 99% rhodium powders were dissolved in 3 hours.

Key words: metallurgy; rhodium; high temperature; high pressure; leaching

由于铑具有很强的抗化学试剂腐蚀性能, 一般强酸、强碱几乎不与其发生明显的化学作用, 铑的溶解与精炼一直是铂族金属提取精炼和化学分析中的难题^[1-2]。常用的方法有: 王水溶解法、合金碎化法、中温氯化法、熔盐溶解法、电化学溶解法等^[3-12], 但都不同程度存在着缺点。本文对高纯铑粉进行了热压溶解法的实验研究, 提出了一种工艺过程简单, 溶解效率高, 周期短, 返料次数少, 生产成本低,

生产环境友好, 无废水废渣排放, 废气易于回收治理等优点的环保工艺^[13]。

1 实验

1.1 原料及设备

实验采用原料为纯度大于99.95%的高纯铑粉, 90%的铑粉粒度小于200目。

收稿日期: 2012-04-20

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)(2010CB735501)资助。

第一作者: 赵家春, 男, 高级工程师, 研究方向: 贵金属冶金。E-mail: zhaojiachun@ipm.com.cn

*通讯作者: 李博捷, 男, 工程师, 研究方向: 贵金属冶金。E-mail: aya.xxx@163.com

浸出反应在 1 L 钛高压釜(美国 Parr 公司制造, 型号 4857)内进行, 内衬聚四氟乙烯, 采用电加热和磁力机械搅拌, 转速为 300 r/min, 温度控制在 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

1.2 实验方法及工艺流程

首先, 将纯铑粉在常温下与一定量的浓盐酸、氯酸钠溶液搅拌混合, 加入具有防腐蚀功能的内衬聚四氟乙烯高压反应釜中, 快速升温至设定的反应温度, 然后通入氧气, 保持一定的氧分压。溶解反应结束后冷却降温, 在室温下将反应釜内气体排出进入尾气吸收装置, 待泄压完成后从反应釜中取出溶液并进行液固分离, 分别测出浸出渣和浸出液中的铑含量。浸出液为含铑纯溶液, 可直接用于生产铑的化合物, 如 $\text{RhCl}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$ 、 $\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$ 、 RhI_3 、 $\text{Rh}(\text{OAc})_x$ 、 $\text{RhH}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3$ 等。不溶渣含微量的铑, 可返回浸出工艺中重复浸出, 工艺流程如图 1 所示。

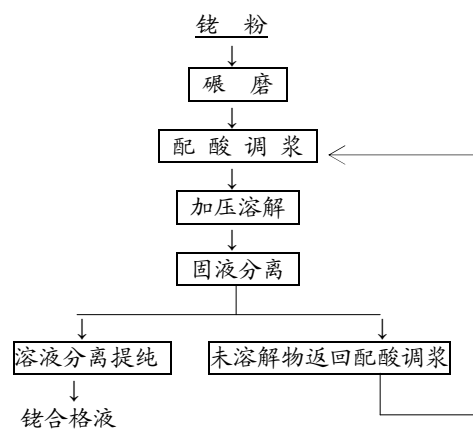


图 1 铑粉溶解工艺流程图

Fig.1 Processing flow diagram of rhodium powder dissolution

2 实验结果与讨论

浸出条件实验和重现性实验每次均用铑粉 5.0 g, 扩大试验用 50 g, 考察了液固比、盐酸浓度、反应时间、反应温度、氧化剂用量、体系内氧气分压及搅拌强度等对铑浸出率的影响。

2.1 液固比对浸出率的影响

取铑粉 5 g, 浓盐酸 50 mL, 氧化剂氯酸钠用量 20 g, 反应时间 3 h, 反应温度 200°C , 氧气分压 0.5 MPa, 搅拌转速 300 r/min 的条件下, 考察液固比对铑粉浸出率的影响, 实验结果见图 2。

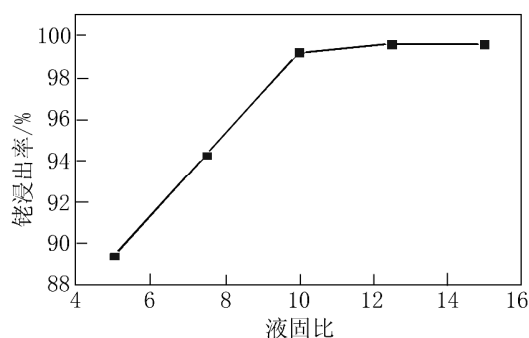


图 2 液固比对铑浸出率的影响

Fig.2 Effect of solid-liquid ratio on the leaching rate of rhodium

从图 2 可看出, 在其他条件固定的前提下, 随着液固比的增大, 浸出率增加; 当液固比接近 10:1 时, 99.1% 的铑都被浸出。所以, 综合考虑选择在该条件下的最佳液固比为 10:1。

2.2 盐酸浓度对浸出率的影响

确定液固比 10:1, 取铑粉 5 g, 反应时间 3 h, 反应温度 200°C , 氧化剂氯酸钠用量 20 g, 氧气分压 0.5 MPa, 搅拌转速 300 r/min 的条件下, 考察盐酸浓度对铑粉浸出率的影响, 实验结果如图 3 所示。

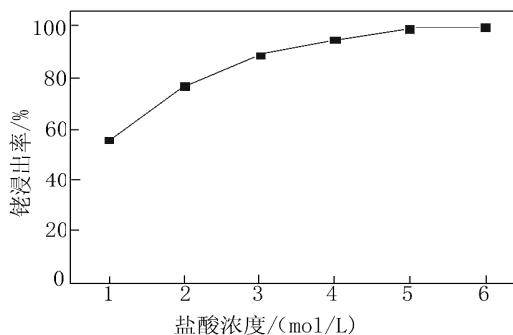


图 3 盐酸浓度对浸出率的影响

Fig.3 Effect of hydrochloric acid concentration on the leaching rate of rhodium

在 $\text{NaClO}_3 + \text{HCl}$ 水溶液浸出过程中, 盐酸和 NaClO_3 作用生成氧化性极强的新生态 Cl , 进而将贵金属铑氧化浸出。

从图 3 可看出, 在其他条件固定的前提下, 随着盐酸浓度的增加, 浸出率增加, 这是由于随着盐酸浓度的增加, H^+ 浓度增加, 促进了新生态 Cl 的生成, 从而加速了铑的浸出; 当盐酸浓度增加至 5 mol/L 时, 超过 99% 的铑都被浸出。所以, 在该条件下的最佳盐酸浓度为 5 mol/L。

2.3 反应时间对浸出率的影响

铂系贵金属抗氧化性都强,在常温下对酸的化学稳定性比其他所有金属都高,其在酸中溶解反应是一个缓慢的化学反应过程。取铑粉 5 g,液固比 10:1,盐酸浓度 5 mol/L,反应温度 200℃,氯酸钠用量 20 g,氧气分压 0.5 MPa,搅拌转速 300 r/min 的条件下,进行反应时间实验,结果如图 4 所示。

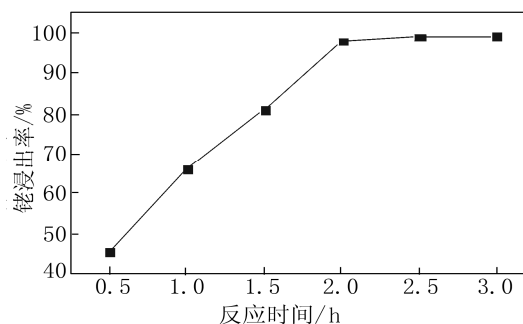


图 4 反应时间对铑浸出率的影响

Fig.4 Effect of reaction time on the leaching rate of rhodium

研究表明,在溶解过程中延长反应时间有利于溶解反应的进行,时间越长,溶解率越高。所以,在该条件下的最佳反应时间为 3 h。

2.4 温度对浸出率的影响

温度是化学反应中很重要的影响因素,它对物料的溶解速率有较大的影响。当温度很低时,溶质分子的能量很低,所以溶解速度很小;随着温度的升高,溶液中分子动能增加,物料的溶解速度加快。取铑粉 5 g,液固比 10:1,盐酸浓度 5 mol/L,反应时间 3 h,氯酸钠用量 20 g,氧气分压 0.5 MPa,搅拌转速 300 r/min 的条件下,进行反应温度实验,结果如图 5 所示。

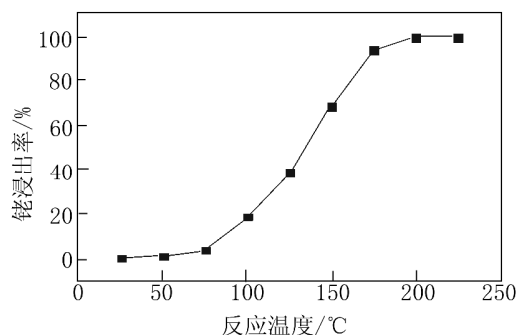


图 5 反应温度对铑浸出率的影响

Fig.5 Effect of reaction temperature on the leaching rate of rhodium

从动力学角度来说,随着温度的升高,各种粒子的运动速度升高,相互碰撞的几率就越大,反应的速度就越快,有利于金属的浸出,实验结果也说明了这一点。从图 5 可看出,随着反应温度的提高,反应速度加快,反应完成时间缩短,有利于铑粉的溶解。温度对浸出率的影响较大,在其他条件固定的前提下,随着温度的增加,浸出率增加;反应温度达到 200℃时,几乎所有的铑都被浸出。所以,在该条件下的最佳反应温度为 200℃。

2.5 氧气分压对浸出率的影响

实验发现,增加反应体系的氧气分压,氧气在溶液中的溶解度增加,有利于氧从气相扩散到物料固体表面,从而加快氧化反应的进行,但增加到一定压力时变化不再明显。取铑粉 5 g,液固比 10:1,盐酸浓度 5 mol/L,反应时间 3 h,反应温度 200℃,氯酸钠用量 20 g,搅拌转速 300 r/min 的条件下,进行氧气分压对溶解的影响实验,结果如图 6 所示。

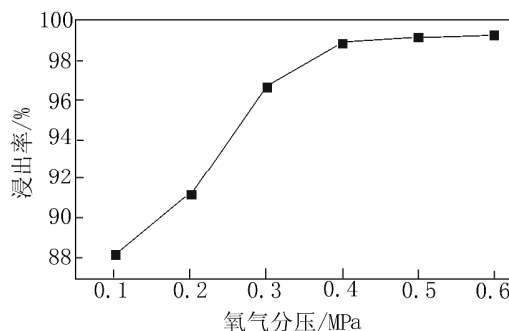


图 6 氧气分压对铑浸出率的影响

Fig.6 Effect of oxygen partial pressure on the leaching rate of rhodium

从图 6 可知,增加氧分压可促进物料溶解反应的进行,但增加到一定压力时变化不再明显。所以,在该条件下的最佳氧气分压为 0.5 MPa。

2.6 氧化剂用量对浸出率的影响

取铑粉 5 g,液固比 10:1,盐酸浓度 5 mol/L,反应时间 3 h,反应温度 200℃,氧气分压 0.5 MPa,搅拌转速 300 r/min 的条件下,进行氧化剂氯酸钠用量对溶解的影响实验,结果如图 7 所示。

从图 7 可看出:在其他条件固定的前提下,随着氧化剂用量的增加,浸出率增加,这是由于随着氧化剂用量的增加,反应体系的氧化还原电位升高,加速了铑的氧化速度,从而提高了浸出率;当氧化剂用量接近铑粉量的 4 倍时,几乎所有的铑都被浸出。所以,在该条件下氯酸钠氧化剂的最佳用量为铑粉质量的 4 倍。

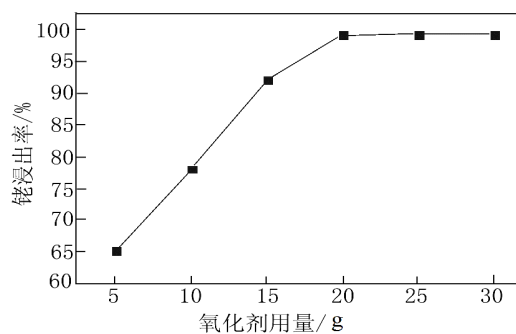


图7 氧化剂用量对铑浸出率的影响

Fig.7 Effect of the amount of oxidants on the leaching rate of rhodium

2.7 搅拌速度对浸出率的影响

搅拌速率对反应速率、转化率、传质、传热等都会有不同程度的影响。搅拌速率较低时,体系传质缓慢,传热也不均匀,铑的溶解速率也较低。随着搅拌速率的加快,铑与氧化剂、盐酸等反应介质充分接触,反应溶解的铑离子及时从铑原子表面扩散到溶液体系中,使裸露的铑原子继续快速溶解。研究表明,提高搅拌速率有利于铑粉的溶解,当搅拌速率大于300 r/min时,铑粉的一次浸出率达到99%以上。经实验选用400 r/min作为工作转速。

3 结语

采用高温高压溶解高纯铑粉具有很好的浸出效果,最佳浸出工艺条件为:液固比 10:1,盐酸浓度 5 mol/L,反应时间 3 h,反应温度 200℃,氧气分压 0.5 MPa,氧化剂氯酸钠用量为铑粉量的 4 倍,搅拌转速为 400 r/min。此条件下铑粉的一次浸出率达到 99%以上,是一种高效、清洁、快速、综合资源利用好,有着良好的应用前景的工艺。同时,在实验研究过程中发现,反应体系在化学反应过程中产生大量腐蚀性蒸汽,常规的耐压材料不耐腐蚀,通过

对比实验研究,目前聚四氟乙烯是较好的防腐材料,但缺点是强度低,不耐高压,在其外壁需增加钢套,这一定程度上增加了设备的制作成本,有必要在今后研究中重点解决设备的防腐瓶颈问题。

参考文献:

- [1] 贺小塘. 铑的提取与精炼技术进展[J]. 贵金属, 2011, 32(4): 72-77.
- [2] 董海刚, 汪云华, 李柏榆, 等. 稀贵金属铑物料溶解技术研究进展[J]. 稀有金属, 2011, 35(6): 940-942.
- [3] 刘时杰. 铂族金属矿冶学[M]. 北京: 冶金工业出版社, 2001.
- [4] 黎鼎鑫, 王永录. 贵金属提取与精炼[M]. 长沙: 中南工业大学出版社, 2000.
- [5] 王永录. 铑铱分离评述[J]. 贵金属, 1979, 1(2): 32-36.
- [6] 余建民. 关于铑铱的富集和分离[J]. 贵金属, 1993, 14(2): 59-66.
- [7] 潘永雄, 陆稼际, 朱兰芳. 用氯化法溶解不纯铑粉[J]. 仪表材料, 1984, 15(3): 77-80.
- [8] 刘志斌. 贵金属铑、铱的分离与富集[D]. 昆明: 昆明理工大学, 2006.
- [9] 刘汉范. 介绍几种简便的制备水合三氯化铑的方法[J]. 化学通报, 1981(9): 19-23.
- [10] 白中育, 顾宝龙. 粗铑及含铑量高的合金废料的溶解与提纯: 中国, CN 87105623[P]. 1989-07-21.
- [11] 王镜明. 贵金属的碎化溶解方法: 中国, CN 90104468[P]. 1990-08-28.
- [12] 易兰美, 周秀清, 张淑美. 电化学溶解制取三氯化铑[J]. 无机盐工业, 1985(3): 20-25.
- [13] 赵家春, 汪云华, 范兴祥. 一种高纯铑物料快速溶解方法: 中国, CN101319278A[P]. 2008-04-12.